ERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8) oplicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.				Docket No. <b>2002JP311</b>	
Serial No.	Filing Date	Examiner		Group Art Unit	
10/519,242	December 22, 2004	WU, Ives J.		1713	
1 6 2005 E					
haraby partify that this	N ID 10 201269				
hereby certify that this	s <u>JP 10-301268 - 5 Pages</u>	(Identify type of correspondence)			
	s <u>JP 10-301268 - 5 Pages</u> h the United States Postal Servi			pe addressed to: Th	
s being deposited wit	-	ce as first class mail in a	n envelo	pe addressed to: Th	
s being deposited wit	h the United States Postal Servi	ce as first class mail in a	n envelo		
	h the United States Postal Servi	ce as first class mail in a , D.C. 20231-0001 on	Sep	tember 14, 2005 (Date)	
s being deposited wit	h the United States Postal Servi	ce as first class mail in a	Sep	tember 14, 2005 (Date)	

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-301268

(43)公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.6		識別記号	FΙ			
G03F	7/004	506	G 0 3 F	7/004	506	
	7/039	601		7/039	601	
H01L	21/027		H01L	21/30	574	

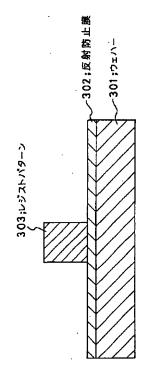
		審査請求 有 請求項の数3 FD (全 5 頁)
(21)出願番号	特願平9-126278	(71)出顧人 000004237 日本電気株式会社
(22)出顧日	平成9年(1997)4月30日	東京都港区芝五丁目7番1号
,, <b>,,</b>		(72)発明者 井谷 俊郎 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 式会社内
		(74)代理人 弁理士 加藤 朝道

# (54) 【発明の名称】 反射防止膜材料

# (57)【要約】

【課題】反射防止膜上での化学増幅系レジストパターン のくびれ、裾引き形状を解消し、矩形なフォトレジスト パターンを再現性よく形成できる反射防止膜材料の提 供。

【解決手段】少なくとも架橋剤、及び溶剤を含む反射防 止膜材料に、酸性化合物、または塩基性化合物、もしく はこれら両方を添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも架橋剤、及び溶剤を含む反射防 止膜材料において、

酸性化合物及び塩基性化合物のうちのいずれか一方もしくは両方が添加されてなる、ことを特徴とする反射防止 膜材料。

【請求項2】請求項1記載の反射防止膜材料において、添加する酸性化合物または塩基性化合物の添加量が対架 橋剤比1から10重量%であることを特徴とする反射防止膜材料。

【請求項3】請求項1又は2記載の前記反射防止膜材料を、化学増幅系レジストにおいて用いたことを特徴とする反射防止膜材料。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止膜用の材料に関し、特に、半導体基板上に形成された化学増幅系レジストを所望の半導体集積回路パターンを描いたマスクまたはレチクルを通して露光し、PEB処理後、現像液を用いて現像しフォトレジストパターンを形成する際に用いる下地反射防止膜材料に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来の光リソグラフィでは、その露光光に g線 (436 nm)、i線 (365 nm)を用いたもので、そのレジストとしては、ベース樹脂にノボラック樹脂を用い、感光剤にナフトキノンジアジドを用いた溶解抑止型ポジ型レジストが主流であった。

【0003】しかしながら、近時の半導体装置の微細化に伴い、より微細化に有利な遠紫外光であるエキシマレーザー光(248 nm、193 nm等)を用いたリソグラフィが必要となり、そのレジストとしては、従来の 線 、i 線用レジストでは、光吸収が大きすぎ、良好なレジストパターンが得られず、また感度も大幅に増大する、という状況であった。

【0004】このような問題に対して、光酸発生剤から発生する酸触媒の増感反応を利用した化学増幅系レジストが創案され、短波長リソグラフィ用レジスト、また高感度が要求される電子線リソグラフィ用レジストとして主流となりつつある。この化学増幅系レジスト(chemic ally amplified resist)は、レジスト中の感光剤として酸発生剤を含み、露光で発生した酸により、続く熱処理(ポストエクスポージャベーク;PEB)において、触媒反応が誘起され、現像液に対して不溶化(ネガ型)又は可溶化(ポジ型)が促進されるレジストである。

【0005】化学増幅系レジストの特徴は、非常に透明性の高い樹脂を用いていることであり、このことにより、下地基板からの反射光の影響が、従来のg線、i線用レジストを用いたリソグラフィに対して大きくなり、反射防止膜(anti-reflectivecoating; ARCともい

う)を用いる必要性が増してきた。

【0006】反射防止膜としては、従来の8線、i線リソグラフィにおいて、架橋剤と溶剤から成る有機系反射防止膜が用いられてきたが、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいても、これが継続的に用いられてきた。

【0007】この有機系反射防止膜は、膜の酸性度が制御されておらず、化学増幅系レジストの下地として用いた場合、化学増幅系レジストがボジ型で、且つ、反射防止膜の酸性度に対してレジストの酸性度が高い場合には、図2に示すように、レジストパターン503にくびれが生じ、レジストの酸性度が低い場合には、図3に示すように、レジストパターン603の裾引きが生じる、という問題点があった。

【0008】この問題の解決を図るための方法として、従来より、いくつかの方法が提案されており、例えば化学増幅系レジスト自身に酸または塩基を添加する方法が知られている(例えば特開平7-72628号公報の記載参照)。

#### [0009]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の化学増幅系レジスト自身に酸または塩基を添加する方法では、反射防止膜上でのレジストパターンのくびれ、裾引きは解消できるものの、レジストの現像液に対する溶解特性、特に、解像性に最も影響を与える溶解特性の露光量依存性の最も急峻なところの傾きが小さくなる。

【0010】これは、解像性が劣化することに相当し、 本来のレジスト性能が発揮できないばかりでなく、溶解 コントラストが低下することに伴って、寸法精度が劣化 するという問題点があることを意味している。

【0011】特に、微細パターン形成に対しては、このような溶解速度特性の劣化に起因するフォトレジストパターンの解像性、寸法精度の劣化は致命的である。

【0012】以上のように、反射防止膜材料自身の改良が必要である。

【0013】したがって、本発明は、上記課題に鑑みて 創案されたものであって、その目的は、化学増幅系レジ スト特有の反射防止膜上でのレジストパターンのくび れ、裾引きを解消する反射防止膜材料を提供することに ある。

【0014】また、本発明は、上記目的を達成するとともに、矩形なレジストパターンを得ることができ、解像性、寸法精度を向上し、デバイスパターンの高集積化を可能にする反射防止膜材料を提供することを目的としている。

## [0015]

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の反射防止膜材料は、少なくとも架橋剤、及び溶剤を含む反射防止膜材料において、酸性化合物及び塩基性化合物のうちのいずれか一方もしくは両方が添加

されてなる、ことを特徴とする。

[0016]

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について以下 に説明する。本発明の反射防止膜材料は、その好ましい 実施の形態において、少なくとも架橋剤、及び溶剤を含む反射防止膜材料において、酸性化合物もしくは塩基性 化合物、あるいは両方が添加されてなるものである。

【0017】このように、本発明の実施の形態においては、架橋剤、溶剤から成る反射防止膜材料に酸性化合物もしくは塩基性化合物もしくはこれらの両方を、反射防止膜上で用いる化学増幅系レジストの酸性度、すなわち光酸発生剤から発生する酸の酸性度に応じて添加することにより、レジストパターンがくびれ、裾引き形状になることを防止できる。これは、レジスト膜と反射防止膜との界面で酸性度がほぼ同一になり、ポジ型レジストの脱保護反応が、レジスト膜と反射防止膜との界面で、進

行しないためである。

【0018】またレジスト材料に余分な組成変更を強いることがないので、その結果、レジスト解像度に最も影響を与える溶解特性の傾きを大きく保つことができ、高解像度化が可能になる。

[0019]

【実施例】上記した本発明の実施の形態について、より 具体的な例を以って説明すべく本発明の実施例について 図面を参照して以下に説明する。本発明の一実施例において、反射防止膜材料は、以下に示すように、架橋剤 (ヘキサメトキシメチルメラミン)と溶剤(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate、プロピレ ングリコールモノメチルエーテルアセテート; PGME A)から構成される。

[0020]

【化1】

架橋剤

# 溶剤

【0021】これに、以下に化学式2として示すベンゼンスルホン酸を添加する。

[0022]

【化2】

$$H_3C$$
  $SO_3H$  ...(2)

【0023】例えば、保護基に、t-BOC(t-ブトキシカルボニル)基を持つポリヒドロキシスチレン樹脂、光酸発生剤から構成される2成分化学増幅レジストを用いた場合、ベンゼンスルホン酸を、対架橋剤比5重量%添加することにより、図1に縦断面図として示すように、矩形なレジストパターン303を得ることができる。

【0024】これは、レジスト膜と反射防止膜との界面で、酸性度がほぼ同一になり、ポジ型レジストの脱保護

反応が、レジスト膜と反射防止膜との界面で、進行しないためである。

•••(1ь)

【0025】ネガ型レジストでも同様の効果が得られるが、この場合は、ネガ型レジストの架橋反応がレジスト膜と反射防止膜との界面で進行しないことに起因する。 【0026】また添加する塩基の例として、以下に化学式3として示すNメチルピロリドンが挙げられる。

[0027]

【化3】

【0028】レジストの種類によっては反射防止膜の酸性度が高く、レジストパターンにくびれが生じる。このような場合、塩基性化合物を添加することにより、矩形

なレジストパターンを得ることができる。

【0029】酸性化合物、塩基性化合物いずれを添加する場合においても、反射防止膜上で用いるレジスト材料、特に、光酸発生剤から発生する酸の酸性度にあわせて、その種類、添加量は適度に選ぶ必要がある。いずれの場合も、添加量は対架橋剤比1から10重量%程度が望ましい。

【0030】このように、本実施例によれば、矩形のレジストパターンが得られるため、寸法精度を向上させることができる。具体的には、解像性、寸法精度とも10%以上の向上を図ることができた。

【0031】なお、本発明において、添加する化合物の種類は、反射防止膜中で、酸性、もしくは塩基性を発揮すれば良く、例として上記化学式2、3に示したものに限定されるものではない。

## [0032]

【発明の効果】以上説明したように本発明の反射防止膜 材料によれば、その上で用いる化学増幅系レジストのレ ジストパターンがくびれ、裾引き形状になることを防止 し、レジスト本来の解像性を発揮させることができる、 という効果を奏する。

【0033】また本発明によれば、添加する酸、塩基の

種類、添加量を適当に選ぶことにより、反射防止膜上で のレジストパターン形状を制御することができ、解像性 を向上させることができる。

【0034】さらに、本発明によれば、矩形のレジストパターンが得られるため、解像性、寸法精度を向上させることができるという効果を奏する。特に微細パターン形成に対して、その効果は大きく、矩形のフォトレジストパターンを再現性よく形成することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜上で形成した化学増幅系ポジ型レジストの一実施例のパターン断面図である。

【図2】従来の反射防止膜上で形成した化学増幅系ポジ型レジストのパターン断面図である。

【図3】従来の反射防止膜上で形成した化学増幅系ポジ型レジストのパターン断面図である。

### 【符号の説明】

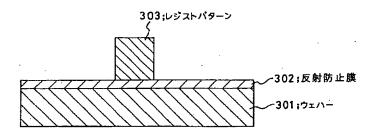
301、501、601 ウェハー

302 反射防止膜

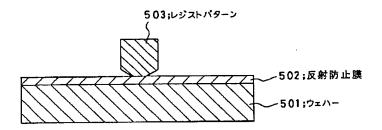
502、602 従来の反射防止膜

303、503、603 化学増幅系ポジ型レジストパターン

【図1】



【図2】



【図3】

